

DIAZONIUM SALT COMPOUND-CONTAINING MICROCAPSULE AND OPTICAL FIXING TYPE THERMAL RECORDING MATERIAL USING THE SAME

Patent Number: JP8324129
Publication date: 1996-12-10
Inventor(s): TSURUMI MITSUYUKI; SHIMAZAKI MASATO
Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD
Requested Patent: ☐ JP8324129
Application Number: JP19950134547 19950531
Priority Number(s):
IPC Classification: B41M5/30; B41M5/28; G03C1/52
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To suppress the generation of photolytic stains generated when a diazonium compd. is photolyzed by adding aromatic carboxylic ester represented by a specific formula and the diazonium salt compd. as a core substance.

CONSTITUTION: In a microcapsule adapted to an optical fixing type thermal recording material and containing a diazonium salt as a core substance, as the core substance, aromatic carboxylic ester represented by formula and a diazonium compd. are added. In the formula, R1 is a halogen atom, an alkyl group, an alkenyl group or a heterocyclic group, R2 -R6 are independently a hydrogen atom, a halogen atom, an alkenyl group or a heterocyclic group, L is -COO-, -OCO-, -COO(CR7 R8)q - or -OCOC(CR7 CR8)q , R7 and R8 are a hydrogen atom or a halogen atom, q is an integer of 1-10, n is an integer of 0-5, p is an integer of 2-4 and n+p is 6 or less.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-324129

(43) 公開日 平成8年(1996)12月10日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M	5/30		B 4 1 M 5/18	1 0 2 S
	5/28		G 0 3 C 1/52	
G 0 3 C	1/52		B 4 1 M 5/18	1 1 2

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平7-134547	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成7年(1995)5月31日	(72) 発明者	鶴見 光之 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(72) 発明者	嶋崎 正人 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 中島 淳 (外4名)

(54) 【発明の名称】 ジアゾニウム塩化合物含有マイクロカプセル及びそれを用いた光定着型感熱記録材料

(57) 【要約】

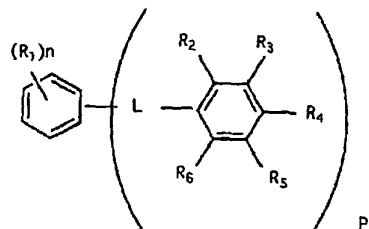
【目的】 光分解ステインの抑制されたジアゾニウム塩化合物を芯物質として含有するマイクロカプセル及びそれを用いた保存性に優れ、光定着後の地肌白色度が高く、曝光後の非画像部の着色増加が少ない光定着型感熱記録材料を提供する。

【構成】 芯物質として、フタル酸ジフェニル、フタル酸ジ p-トリルエステル、フタル酸ビス(4-メトキシフェニル)エステル等の如き特定構造を有する芳香族カルボン酸エステル、及び、ジアゾニウム塩化合物を含有するマイクロカプセル。該マイクロカプセルは光定着型感熱記録材料用途に有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 芯物質として下記一般式 (I) で表される芳香族カルボン酸エステル及びジアゾニウム塩化合物を含有することを特徴とするジアゾニウム塩化合物含有マイクロカプセル。

【化 1】



式中、 R_1 はハロゲン原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 2～20 のアルケニル基、炭素数 7～20 のアラルキル基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 2～20 のアルキルカルボニル基、炭素数 2～20 のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数 2～20 のアルキルオキシカルボニル基、炭素数 5～20 のシクロアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、又は、複素環基を表す。 $R_2 \sim R_6$ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 2～20 のアルケニル基、炭素数 7～20 のアラルキル基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 2～20 のアルキルカルボニル基、炭素数 2～20 のアルキルカルボニル基、炭素数 5～20 のシクロアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、又は、複素環基を表す。 L は $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO(CR_7R_8)_q-$ 、 $-OCOC(CR_7CR_8)_q$ を表し、ここで、 R_7 、 R_8 は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 1～10 のアルコキシ基を表し、 q は 1～10 の整数を表す。 n は 0～5 の整数を表し、 p は 2～4 の整数を表す。但し、 $n+p$ は 6 以下である。

【請求項 2】 前記一般式 (I) において、 L が $-COO-$ 又は $-OCO-$ であることを特徴とする請求項 1 記載のジアゾニウム塩含有マイクロカプセル。

【請求項 3】 前記一般式 (I) において、 L が $-COO-$ 又は $-OCO-$ であり、 p が 2 であることを特徴とする請求項 1 記載のジアゾニウム塩含有マイクロカプセル。

【請求項 4】 前記芯物質に含まれる芳香族カルボン酸エステルの融点が 150℃以下であることを特徴とする請求項 1 記載のジアゾニウム塩含有マイクロカプセル。

【請求項 5】 前記芯物質が、フタル酸ジフェニル及びその誘導体であることを特徴とする請求項 1 記載のジアゾニウム塩含有マイクロカプセル。

【請求項 6】 請求項 1 乃至 5 に記載したジアゾニウム塩含有マイクロカプセルを用いたことを特徴とする光定着型感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はジアゾニウム塩を芯物質として含有するマイクロカプセル、詳しくは、含有されたジアゾニウム塩化合物を光分解した際に発生する光分解ステインの発生を抑制したジアゾニウム塩化合物含有マイクロカプセル、及び、該カプセルを用いた光定着型感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 ジアゾニウム塩化合物は非常に化学的活性の高い化合物であり、フェノール誘導体や活性メチレン基を有する化合物など（一般にカプラーと呼ばれる）と反応し容易にアゾ染料を形成する。また同時に感光性も有し、光照射により分解してその活性を失う。そのため、ジアゾコピーに代表される光記録材料として古くから利用されている（日本写真学会編「写真工学の基礎—非銀塩写真編—」コロナ社（1982）89～117頁、182～201頁参照）。さらに、光により分解し、活性を失う性質を利用して、最近では画像の定着を要求される記録材料にも応用され、代表的なものとして、ジアゾニウム塩化合物とカプラーとを熱で反応させて画像を形成し、その後、光照射して画像を定着させる光定着型感熱記録材料が提案されている（佐藤弘次ら画像電子学会誌 第 11 巻 第 4 号（1982）290～296 頁など）。

しかし、ジアゾニウム塩化合物を発色要素として用いたこれらの記録材料は、ジアゾニウム塩化合物の活性が非常に高いために、暗所であってもジアゾニウム塩化合物が徐々に熱分解し反応性を失う、即ち、記録材料としてのシェルフライフが短く、長期保存によって劣化しやすいという欠点があった。さらに、非画像部のジアゾニウム塩化合物を光照射により分解し、定着する際、着色したジアゾニウム塩化合物の分解物が生成し、非画像部も着色してしまう欠点もあった。また、非画像部の耐光性が弱く、定着性後完成した画像を太陽光や蛍光灯下で長時間光に曝しておく、非画像部の着色が増加してしまうという欠点もあった。

【0003】 第 1 の欠点であるジアゾニウム塩化合物の不安定さを解決する手段としては、様々な方法が提案されているが、最も有効な手段の一つにジアゾニウム塩化合物をマイクロカプセルで包含することがあげられる。マイクロカプセル化することによりジアゾニウム塩は水・塩基といった分解を促進させるものから隔離することができ、その分解は著しく抑制され、これを用いた記録材料のシェルフライフも飛躍的に向上する（宇佐美智正ら電子写真学会誌 第 26 巻 第 2 号（1987）115～125 頁）。

【0004】 しかしながら、マイクロカプセル化したジアゾニウム塩化合物を用いても、第 2 の欠点である光照射してジアゾニウム塩を分解したときに発生する光分解

ステイン、及び、第3の欠点である曝光により増加する非画像部の光着色ステインに関しては依然解決されていないという問題があった。ジアゾニウム塩にそのジアゾニウム塩の分光吸収波長相当の光照射を行うとジアゾ基が分解する。これは、ジアゾニウム塩化合物の光分解反応として周知である。しかしながら、この反応は均一な反応ではなく、周囲の環境等により様々な分解生成物を生じることが知られている。その生成物は数十種以上にも及び、その中で特に可視領域に吸収を有する生成物をジアゾニウム塩化合物の光分解ステインとよぶ。ジアゾニウム塩化合物を用いた記録材料、例えば、光定着型感熱記録材料においてステインが著しいと、前述したように、光定着後の非記録部の白色度が低くなり、発色画像とのコントラストが低下することから記録材料の商品価値を著しく損なう。しかしながら、ジアゾニウム塩化合物の光分解反応は複雑であり、かつ、その生成物を特定することが難しいため、光分解ステインの抑制は極めて困難であった。更に、長時間光に曝したときには、この初期のステインに加え、画像形成後に光反応でできたステインが増加し、非画像部の白色度が著しく低くなる。しかしながら、このステインの生成反応は複雑であり、かつ、その生成物を特定することが難しいため、光生成ステインの抑制は極めて困難であった。

【0005】

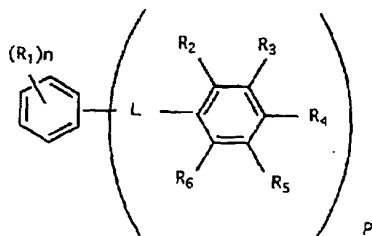
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、光分解ステインの抑制されたジアゾニウム塩化合物を芯物質として含有するマイクロカプセルを提供し、さらには、それを用いることによりシェルフライフに優れ、かつ、光定着後の地肌白色度が高く、画像コントラストに優れ、更に、長時間光に曝したときの非画像部の耐光性が強く、非画像部の着色増加が少ない光定着型感熱記録材料を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、芯物質として下記一般式(I)で表される芳香族カルボン酸エステル及びジアゾニウム塩化合物を含有するマイクロカプセル、及びそれを用いた光定着型感熱記録材料により達成された。

【0007】

【化2】



【0008】式中、R₁ はハロゲン原子、炭素数1～2

0のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数7～20のアラルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数2～20のアルキルカルボニル基、炭素数2～20のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数2～20のアルキルオキシカルボニル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は、複素環基を表す。R₂～R₆ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数7～20のアラルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数2～20のアルキルカルボニル基、炭素数2～20のアルキルカルボニル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は、複素環基を表す。Lは-COO-、-OCO-、-COO(CR₇R₈)_q-、-OCOC(CR₇CR₈)_qを表し、ここで、R₇、R₈ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基を表し、qは1～10の整数を表す。nは0～5の整数を表し、pは2～4の整数を表す。但し、n+pは6以下である。

【0009】前記一般式(I)におけるR₁ が、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基、シクロアルキル基、アリール基、又は、複素環基を表す場合、各々の基は、さらに置換基を有するものであってもよい。但し、nが2以上の場合には、R₁ は各々同一でも異なってもよく、また、2個の隣接する炭素上のR₁ が互いに結合して、脂肪族環、芳香環、或いは複素環を形成してもよく、形成された脂肪族環、芳香環、或いは複素環はそれぞれ置換基を有してもよい。

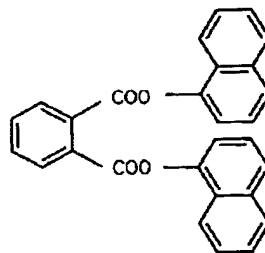
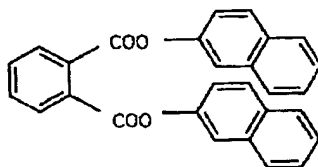
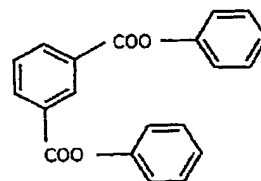
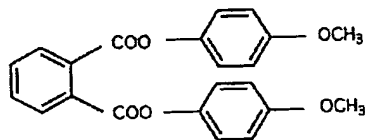
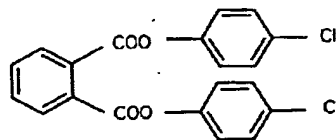
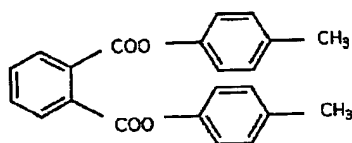
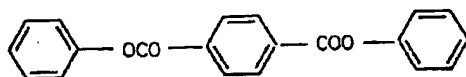
【0010】前記一般式(I)におけるR₂～R₆ が各々独立にアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルキルカルボニル基、シクロアルキル基、アリール基、又は、複素環基を表す場合、各々の基はさらに置換基を有してもよい。また、R₂とR₃、R₃とR₄、R₄とR₅、R₅とR₆ は、互いに結合して、脂肪族環、芳香環、或いは複素環を形成してもよく、形成された脂肪族環、芳香環、或いは複素環はそれぞれ置換基を有してもよい。

【0011】Lは-COO-、-OCO-、-COO(CR₇R₈)_q-、-OCOC(CR₇CR₈)_qを表し、ここで、R₇、R₈ がヒドロキシル基、アルキル基、アルコキシ基を表す場合、それぞれの基はさらに置換基を有してもよい。本発明の前記一般式(I)で表される芳香族カルボン酸エステルとしては、前記一般式(I)中、Lが-COO-又は-OCO-であるものが好ましく、さらに、Lが-COO-又は-OCO-であり、且つ、pが2又は3であるものが好ましい。

【0012】前記一般式(I)で表される芳香族カルボ

ン酸エステルとしては、フタル酸ジフェニル等が挙げられ、具体的には、イソフタル酸ジフェニルエステル、フタル酸ジp-トリルエステル、フタル酸ジm-トリルエステル、フタル酸ビス(4-メトキシフェニル)エステル、フタル酸ビス(4-ブチルフェニル)エステル、フタル酸ビス(4-クロロフェニル)エステル、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸トリフェニルエステル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリフェニルエステル、フタル酸2-ナフチル等が好適に例示される。な

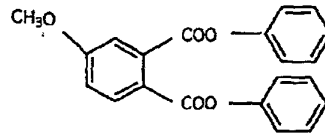
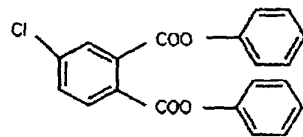
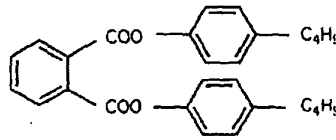
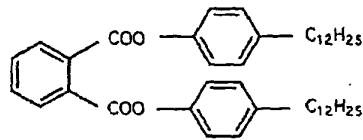
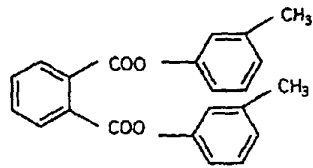
例示化合物



【0015】

【化4】

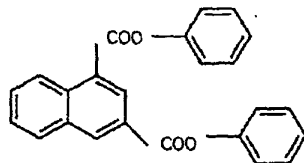
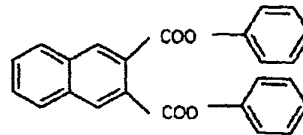
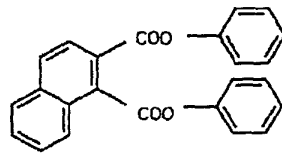
例示化合物



【0016】

例示化合物

【化5】



【0017】本発明のカプセルの芯物質に含まれる前記一般式(1)で表される芳香族カルボン酸エステルは、その融点が150℃以下であることが、カプセル作成時に析出しにくいという観点から好ましく、さらに、130℃以下であることが効果の点から好ましい。前記融点が150℃以下である芳香族カルボン酸エステルとしては、フタル酸ジフェニルエステル(融点74~76℃、以下、かっこ内に融点のみ記載する)、フタル酸ジ-p-トリルエステル(83~85℃)、フタル酸ビス(4-クロロフェニル)エステル(112.5~114℃)、フタル酸ビス(4-メトキシフェニル)エステル(95~96.5℃)、フタル酸ビス(4-ドデシルフェニル)エステル(室温以下)、フタル酸ビス(4-ブチルフェニル)エステル(室温以下)、フタル酸ビス(4-プロピオニルフェニル)エステル(128~130℃)、フタル酸ビス(4-メトキシカルボニルフェニル)エステル(126~128℃)等が挙げられる。

【0018】本発明の前記一般式(1)で表される芳香族カルボン酸エステル及びジアゾニウム塩を芯としたマイクロカプセルを作製するには、ジアゾニウム塩化合物を疎水性オイルである前記一般式(1)で表される芳香族カルボン酸エステル中に溶解又は分散し、カプセル芯(油相)とする。このとき、必要に応じ補助溶媒を使用することもできる。補助溶媒として高沸点(沸点約15

40

50

0℃以上)のオイルを用いた場合には、用いた補助溶媒はカプセル芯に取り込まれる。このような場合には、使用する補助溶媒の量は本発明の一般式(Ⅰ)で表される芳香族カルボン酸エステルの1/20~20倍であることが本発明の効果をj得るためには好ましい。一方、補助溶媒が沸点100℃以下の低沸点溶媒である場合にはカプセル化反応中に蒸散し、完成したカプセル中には残存しない。従って、使用量に制限はない。高沸点補助溶媒の具体例としては、アルキルピフェニル、アルキルナフタレン、アルキルジフェニルエタン、アルキルジフェニルメタン、塩素化パラフィン、トリクレジルフォスフェート、マレイン酸エステル類、アジピン酸エステル類などがあげられる。これらは2種以上混合して用いてもよい。低沸点溶媒の例としては酢酸エチル、酢酸ブチル、メチレンクロライド、テトラヒドロフラン、アセトンなどがあげられる。

【0019】本発明のカプセル芯(油相)は、カプセル化のために水相に投入され乳化分散される。乳化分散を容易にするために水相には水溶性高分子あるいは界面活性剤が添加される。界面活性剤は油相に添加しておくこともできる。水相に添加しておく水溶性高分子としては、ゼラチン、変性ゼラチン、澱粉、変性澱粉、カゼイン、セルロース誘導体、アラビヤゴム、アルギン酸ナトリウムなどの天然水溶性高分子の他、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸誘導体、スチレン/無水マレイン酸共重合体及びその誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド及びその誘導体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、イソブチレン/無水マレイン酸共重合体、エチレン/アクリル酸共重合体、酢酸ビニル/アクリル酸共重合体などがあげられる。これらの水溶性高分子は乳化分散を行う温度での水に対する溶解度が5以上であることが好ましい。界面活性剤は周知の乳化用界面活性剤が使用可能である。一般的には、アニオン系界面活性剤又はノニオン系界面活性剤が用いられる。具体的には、アニオン系界面活性剤としてアルキル硫酸エステル塩、高級脂肪酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アミドスルホン酸塩、ジアルキル琥珀酸塩などがあげられ、ノニオン系界面活性剤としてはパーフルオロアルコール、ポリエチレングリコール及びその付加物、多価アルコール脂肪酸エステルなどが上げられる。これらの詳細については成書(吉田時行他 編「新版 界面活性剤ハンドブック」工学図書株式会社(1987)など)に詳しい。マイクロカプセルの壁を形成するモノマーあるいはプレポリマーは、あらかじめ、油相あるいは水相のいずれかあるいは両方に添加しておく。これらのモノマーあるいはプレポリマーは油相及び水相の界面で反応させ重合させるか、プレポリマーを界面に析出させたのち架橋させてカプセル壁を形成させる。これらの具体的方法は成書(近藤朝士「マイクロカプセル」日刊工業新聞

社(1970)、近藤 保ら「マイクロカプセル」三共出版(1977)など)に詳しい。マイクロカプセル壁として使用可能な素材は、架橋ゼラチン、アルギン酸塩、セルロース類、ウレア樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、ナイロン樹脂などさまざまなものがある。ウレア樹脂やウレタン樹脂のように明確なガラス転移温度がある壁を有するマイクロカプセルは、ガラス転移温度前後でカプセル壁の透過性が著しく変化する(ガラス転移温度以上で透過性が増大する)ため熱応答性壁マイクロカプセルと呼ばれ、感熱記録材料に有用である。熱応答性壁マイクロカプセルを利用した感熱記録材料の例としては、支持体上にジアゾニウム塩を含有した熱応答壁マイクロカプセルとカプラー及び塩基を塗布した感熱記録材料があげられ、この感熱記録材料は室温では安定して保存可能であり、加熱により容易に発色、さらに光照射により画像の定着が可能となる。

【0020】以下に、本発明の光定着型感熱記録材料に用いるポリウレア/ポリウレタン壁熱応答性マイクロカプセルの製法についてさらに詳しく述べる。壁材となるポリイソシアネートはジアゾニウム塩化合物及び前記一般式(Ⅰ)で表される芳香族カルボン酸エステル(以下、適宜、エステル類と称する)を含有するカプセル芯(油相)中に添加される。この油相を水溶性高分子を保護コロイドとして含有する水相中で乳化分散する。乳化分散はホモジナイザー等の公知の分散装置を用いることができ、乳化分散粒子径は0.2μ~10μが適当である。これ未満であるとカプセル中に内包される芯材の量が極めて少なくなり、効率が悪くなる。一方、大きすぎると圧力により容易に破壊されるため実用に耐えない。乳化分散後、乳化分散液の温度を上昇させるか、触媒を添加することにより重合反応を開始させる。ポリイソシアネートの反応性が充分高い場合には室温でも重合反応を進行させることもできる。重合はイソシアネート基が水と反応し、カルバミン酸を形成することにより開始されるため、油相/水相界面でカプセル壁が形成される。このとき、油相あるいは水相にポリオールあるいはポリアミンを添加しておくことにより、これらの素材との反応を同時に生じさせ、希望するカプセル壁を形成することもできる。これら、ポリウレア/ポリウレタンカプセル形成に使用される素材については、周知のポリウレタン/ポリウレア樹脂形成素材を用いることができ、成書に詳しい(岩田敬治 編「ポリウレタンハンドブック 日刊工業新聞社(1987)」)。

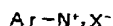
【0021】ジアゾニウム塩化合物はカプセル化されることにより固体分散されたジアゾニウム塩などに比較しその安定性が飛躍的に向上し、熱分解、加水分解速度が著しく抑制される。さらに本発明の前記一般式(Ⅰ)で表されるエステル類と共存させたことにより光分解ステインも抑制される。光分解ステインの抑制メカニズムに関しては前述したように明確ではないが、本発明者の

研究によれば、ジアゾニウム塩と共存させる芯オイルによって大きく影響され、その中でも本発明の前記一般式(1)で表されるエステル類を共存させたジアゾニウム塩含有カプセルが極めてステインが小さい。本発明においては、通常、ジアゾニウム塩は芯オイルに溶解して用いるが、芯オイルに対する溶解性が不十分な場合には低沸点の補助溶媒を併用し、溶解させてカプセル化を行う。この場合、低沸点補助溶媒はカプセル化工程中に蒸散するため、カプセル芯中ではジアゾ化合物の一部が結晶あるいはアモルファス状態で析出していると推定される。しかしながら、何れの場合においても本発明の効果は変わらない。

【0022】本発明の効果は用いるジアゾニウム塩化合物の種類により影響されるものではなく、汎用的に効果がある。ジアゾニウム塩化合物とは一般式

【0023】

【化6】



【0024】式中、Arは芳香族部分を表し、X⁻は酸アニオンを表す。で表される化合物であり、フェノール化合物あるいは活性メチレンを有する化合物と反応してアゾ染料を形成し、さらに光（一般的には紫外線）照射により分解し、脱窒素して活性を失うものである。ジアゾニウム塩の具体例としては、2, 5-ジブトキシ-4-モルホリノベンゼンジアゾニウム、2, 5-オクトキシ-4-モルホリノベンゼンジアゾニウム、2, 5-ジブトキシ-4-(N-(2-エチルヘキサノイル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、2, 5-ジエトキシ-4-(N-(2-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチリル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、2, 5-ジブトキシ-4-トリルチオベンゼンジアゾニウム、2, 5-ジブトキシ-4-クロルベンゼンチオジアゾニウム、2, 5-ジアミルオキシ-4-クロルベンゼンチオジアゾニウム、2, 5-ジヘキシルオキシ-4-クロルベンゼンチオジアゾニウム、2-(2-ブロボキシ)エトキシ-5-ブトキシ-4-クロルベンゼンチオジアゾニウム、2-(2-ブロボキシ)エトキシ-5-ブトキシ-4-トリルチオジアゾニウム、3-(2-オクチルオキシエトキシ)-4-モルホリノベンゼンジアゾニウム、4-N, N-ジヘキシルアミノ-2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウム、4-N-ヘキシル-N-トリルアミノ-2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウム、4-[N-ヘキシル-N-(1-メチル-2-(4-メトキシフェノキシ)エチル)アミノ-2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウム、4-[N-ヘキシル-N-(1-エチル-2-(4-エトキシフェノキシ)エチル)アミノ-2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウム、4-[N-オクチル

ル-N-(1-エチル-2-(4-メトキシフェノキシ)エチル)アミノ-2-オクトキシベンゼンジアゾニウム、4-[N-ヘキシル, N-(1-メチル-2-(4-メトキシフェノキシ)エチル)アミノ-2-オクトキシベンゼンジアゾニウムなどの塩が挙げられる。マイクロカプセル化をおこなうためにはこれらのジアゾニウム塩化合物が油溶性であることが好ましく、ヘキサフルオロフォスフェート塩、テトラフルオロボレート塩、1, 5-ナフタレンスルホネート塩がより有用である。【0025】以下に、本発明のジアゾニウム塩化合物含有マイクロカプセルを用いた光定着型感熱記録材料の製法について述べる。

【0026】ジアゾニウム塩化合物は、すでに述べた方法によりカプセル化を行う。ジアゾニウム塩化合物と反応して色素を形成するカプラーは、保護コロイド中で乳化分散あるいは固体分散して微粒子化する。カプラーの具体例としてはレゾルシン、フロログルシン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシ-6-スルファニルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸エタノールアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸-N-ドデシルオキシプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸テトラデシルアミド、アセトアニリド、アセトアセトアニリド、ベンゾイルアセトアニリド、2-クロロ-5-オクチルアセトアセトアニリド、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2'-オクチルフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2', 4', 6'-トリクロロフェニル)-3-ベンズアミド-5-ピラゾロン、1-(2', 4', 6'-トリクロロフェニル)-3-アニリノ-5-ピラゾロン、1-フェニル-3-フェニルアセトアミド-5-ピラゾロン、1-(2-ドデシルオキシフェニル)-2-メチルカーボネイトシクロヘキサン-3, 5-ジオン、1-(2-ドデシルオキシフェニル)シクロヘキサン-3, 5-ジオン、N-フェニル-N'-ドデシルバルビツール酸、N-フェニル-N'-(3-ステアрилオキシ)ブチルバルビツール酸、1-フェニル-3-[2, 5-ジ(n-オクチルオキシ)フェニル]-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)-ピリシジントリオン1-[(n-オクタデシル)オキシプロピル]-3-フェニル-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)-ピリシジントリオン等が挙げられる。これらのカプラーは2種以上併用し、目的の発色色相を調整することもできる。

【0027】さらに、色素形成反応を促進させるために、塩基化合物を添加するのが一般的である。塩基物質としては無機あるいは有機の塩基化合物のほか、加熱時

に分解等によりアルカリ物質を放出するような化合物も含まれる。代表的なものには、有機アンモニウム塩、有機アミン、アミド、尿素及びチオ尿素さらにそれらの誘導体、チアゾール類、ピロール類、ピリミジン類、ピペラジン類、グアニジン類、インドール類、イミダゾール類、イミダゾリン類、トリアゾール類、モルホリン類、ピペリジン類、アミジン類、フォルムアジン類、ピリジン類等の含窒素化合物があげられる。これらの具体例としてはトリシクロヘキシルアミン、トリベンジルアミン、オクタデシルベンジルアミン、ステアシルアミン、アリル尿素、チオ尿素、メチルチオ尿素、アリルチオ尿素、エチレンチオ尿素、2-ベンジルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾリン、2, 4, 5-トリフルル-2-イミダゾリン、1, 2-ジフェニル-4, 4-ジメチル-2-イミダゾリン、2-フェニル-2-イミダゾリン、1, 2, 3-トリフェニルグアニジン、1, 2-ジシクロヘキシルグアニジン、1, 2, 3-トリシクロヘキシルグアニジン、グアニジントリクロロ酢酸塩、N, N'-ジベンジルピペラジン、4, 4'-ジチオモルホリン、モルホリウムトリクロロ酢酸塩、2-アミノベンゾチアゾール、2-ベンゾイルヒドラジノベンゾチアゾールなどがある。これらは、2種以上併用することもできる。

【0028】カプラー及び塩基物質の具体的な乳化分散方法は、少量の高沸点有機溶媒中にこれらの化合物を溶解、水溶性高分子水溶液中に投入しホモジナイザー等で乳化分散を行う。必要に応じ、低沸点溶媒を溶解助剤として使用することもできる。乳化分散には微粒子化を促進するため界面活性剤を使用することができる。高沸点有機溶媒、低沸点有機溶媒、水溶性高分子、界面活性剤等は既に述べた素材から選択可能である。さらに、この場合もカプラー及び塩基物質は別々に乳化分散することも、混合してから高沸点溶媒に溶解し、乳化分散することも可能である。好ましい乳化分散粒子系は 1μ 以下である。

【0029】カプラー及び塩基性物質を固体分散するには、これらの結晶を水溶性高分子水溶液中に投入しボールミル等の分散手段を用いて微粒子化する。好ましい固体分散粒子径は 5μ 以下である。この場合も乳化分散時と同様、カプラー及び塩基物質は別々に固体分散することも、混合してから固体分散することも可能である。

【0030】これらの、各々の調製液は適当な割合で混合され支持体上に塗布される。一般に、ジアゾニウム塩化合物1モルに対して、カプラー1～10モル、好ましくは2～6モルが適当である。塩基性化合物の最適添加量は塩基性の強度により異なるが、ジアゾニウム塩化合物の0.5～5倍モルが一般的である。塗布は、メイヤーなどによるバー塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布、グラビア塗布など

既知の塗布方法を用いることができる。塗布後は感熱記録材料の発色開始温度以下の温度で乾燥させ目的の感熱記録材料を得る。

【0031】これらの感熱性塗布液を塗布する支持体としては、紙、紙上にクレー等を塗布した塗工紙、ポリエチレン、ポリエステル等を紙上にラミネートしたラミネート紙、合成紙、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、トリアセチルセルロース等のプラスチックベース、あるいはこれらを張り合わせた複合支持体など公知のものが使用される。必要に応じ、前記塗布により形成された感熱記録層上に、さらに保護層を塗布して、定着型感熱記録紙が完成する。

【0032】完成した定着型感熱記録紙は記録面を熱応答性マイクロカプセルのガラス転移温度以上の温度に加熱することにより、ポリウレタノポリウレタンのカプセル壁が軟化、カプセル外のカプラーと塩基化合物がカプセル内に拡散して発色する。発色後はジアゾニウム塩化合物の吸収波長の光を照射することによりジアゾニウム塩化合物が分解、カプラーとの反応性を失うため画像の定着が行われる。

【0033】本発明のジアゾニウム塩化合物含有マイクロカプセルは多色感熱記録材料に使用することができる。本発明のマイクロカプセルは、このような光定着型多色感熱記録材料に用いることによって、光定着後の地肌白色度が高く、画像コントラストに優れ、更に、長時間光に曝したときの非画像部の耐光性が強く、非画像部の着色増加が少ないという本発明の効果を顕著に発揮する。

【0034】この多色感熱記録材料（感光感熱記録材料）については、特開平4-135787号公報、同4-144784号公報、同4-144785号公報、同4-194842号公報、同4-247447号公報、同4-247448号公報、同4-340540号公報、同4-340541号、同5-34860号等に記載されている。具体的には異なる色相に発色する感熱記録層を積層することにより得ることができる。層構成としては特に限定されるものではないが、特に感光波長が異なる2種のジアゾニウム塩化合物をそれぞれのジアゾニウム塩化合物と熱時反応して異なった色相に発色するカプラーを組み合わせた感熱記録層2層（B層、C層）と、電子供与性無色染料と電子受容性化合物とを組み合わせた感熱記録層とを積層した多色感熱記録材料が好ましい。すなわち、支持体上に電子供与性無色染料と電子受容性化合物を含む第1の感熱記録層（A層）、極大吸収波長 $360\text{nm} \pm 20\text{nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーを含有する第2の感熱記録層（B層）、極大吸収波長 $400 \pm 20\text{nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーを含有する第3の感熱記録層（C層）とするものである。

る。この例において、各感熱記録層の発色色相を減色混合における3原色、イエロー、マゼンタ、シアンとなるように選んでおけば、フルカラーの画像記録が可能となる。

【0035】この多色感熱記録材料の記録方法は、まず第3の感熱記録層（C層）を加熱し、該層に含まれるジアゾニウム塩とカップラーとを発色させる。次に400±20nmの光を照射してC層中に含まれている未反応のジアゾニウム塩化合物を分解させたのち、第2の感熱記録層（B層）が発色するに十分な熱を与え、該層に含まれているジアゾニウム塩化合物とカップラーとを発色させる。このときC層も同時に強く加熱されるが、すでにジアゾニウム塩化合物は分解しており発色能力が失われているので発色しない。さらに360±20nmの光を照射してB層に含まれているジアゾニウム塩化合物を分解して、最後に第1の感熱記録層（A層）が発色する十分な熱を与えて発色させる。このときC層、B層の感熱記録層も同時に強く加熱されるが、すでにジアゾニウム塩化合物は分解しており発色能力が失われているので発色しない。

【0036】本発明における感光層の中に含有されるジアゾ化合物とカップリング成分は、加熱によって互いに接触、反応して発色する熱現像型で用いられることが好ましい。ジアゾ化合物としては、発色反応前に特定の波長の光を受けると分解する光分解性の化合物が使用される。本発明でいう光分解性のジアゾ化合物は主に芳香族ジアゾ化合物を指し、更に具体的には、芳香族ジアゾニウム塩、ジアゾスルホネート化合物、ジアゾアミノ化合物を指す。普通、ジアゾ化合物の光分解波長はその吸収極大波長であるといわれている。又、ジアゾ化合物の吸収極大波長はその化学構造に応じて、200nm位から700nm位まで変化することが知られている。（「感光性ジアゾニウム塩の光分解と化学構造」角田隆弘、山岡亞夫著日本写真学会誌29（4）197～205頁（1965年））すなわち、ジアゾ化合物を光分解性化合物として用いると、その化学構造に応じた特定の波長の光で分解する。又、ジアゾ化合物の化学構造を変えることにより、同じカップリング成分とカップリング反応した場合であっても反応後の色素の色相を変化させることができる。

【0037】上記ジアゾ化合物とジアゾニウム塩を形成する酸の具体例としては、例えば、下記の例が挙げられる。炭素数1から9までのポリフルオロアルキルカルボン酸、炭素数1から9までのポリフルオロアルキルスルホン酸、四フッ化ホウ素、テトラフェニルホウ素、ヘキサフルオロリン酸、芳香族カルボン酸、芳香族スルホン酸、更に、塩化亜鉛、塩化カドミウム、塩化スズなどを用いて錯化合物を形成させジアゾニウム塩の安定化を行うことも出来る。本発明で使用されるジアゾ化合物は単独で用いても2種以上併用して用いてもよい。本発明で

は、光分解波長が異なるかあるいは、光分解速度が異なるジアゾ化合物を用いることにより前記の如き多色感熱記録材料とすることもできる。また、本発明においてジアゾ化合物は、0.05～5.0g/m² 塗布することが好ましい。

【0038】本発明において使用できるカップリング成分としては、特開平1-67379号、2-54250号、4-53794号、特願平6-18669号、6-18670号などに記載されたものが好ましい。本発明において使用できるカップリング成分としては、塩基性雰囲気中でジアゾ化合物とカップリングして色素を形成するものであればいずれの化合物も可能である。本発明において、ジアゾ化合物1重量部に対してカップリング成分は、0.1～30重量部、塩基性物質は0.1～30の重量部の割合で使用することが好ましい。

【0039】本発明の感熱記録材料を多層多色感熱記録材料とした場合には感熱記録層相互の混色を防ぐため、中間層を設けることもできる。この中間層はゼラチン、フタル化ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの水溶性高分子化合物からなり、適宜各種添加剤を含んでいてもよい。塗布量は2～10g/m² が好ましく、さらには4～5g/m² が好ましい。またその膜厚は0.5～10μmが好ましい。

【0040】

【実施例】以下に実施例を示すが本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例中の「部」及び「%」は、特にことわらない限り、全て「重量部」及び「重量%」を示す。

（1）ジアゾニウム塩化合物含有マイクロカプセル液の調製

〔実施例1〕ジアゾニウム塩化合物として2,5-ジプトキシ-4-クロロフェニルチオベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート4部を酢酸エチル20部に溶解し、さらに芯物質としてフタル酸ジフェニル20部を添加し、加温しながら均一に溶解した。溶解後室温まで冷却し、カプセル壁剤としてキシリレンジイソシアネート/トリメチロールプロパンダクト体（75%酢酸エチル溶液）8部をこの溶液に添加し、均一に攪拌しカプセル芯となる油相を調製した。別途、フタル化ゼラチン6%水溶液50部を用意し、乳化用界面活性剤としてn-オクチルグリコシド（単糖グルコシド含有率60%の混合物）を添加、均一に溶解した。この水相中に、先の油相を添加、ホモジナイザー（日本精機製、AM型）にて乳化分散し平均粒子径0.6μmの乳化物を得た。得られた乳化液に温水60部を加えた後、ゆっくり攪拌しながら40℃に昇温し、3時間カプセル化反応を行わせた。

【0041】〔実施例2〕実施例1において、芯物質として用いたフタル酸ジフェニルのかわりに、フタル酸ジ-p-トリルエステルを使用した以外は、実施例1と同様

の操作を行ないカプセルを得た。

【実施例 3】実施例 1 において芯物質として用いたフタル酸ジフェニルのかわりに、フタル酸ビス（4-クロロフェニル）エステルを使用した以外は、実施例 1 と同様の操作を行ないカプセルを得た。

【0042】【実施例 4】実施例 1 において、芯物質として用いたフタル酸ジフェニルのかわりに、フタル酸ジ m-トリルエステルを使用した以外は実施例 1 と同様の操作を行ない、カプセルを得た。

【実施例 5】実施例 1 において芯物質として用いたフタル酸ジフェニルのかわりに、フタル酸ビス（4-ドデシルフェニル）エステルを使用した以外は、実施例 1 と同様の操作を行ないカプセルを得た。

【0043】【実施例 6】実施例 1 において、ジアゾニウム塩として 2-（2-プロポキシ）エトキシ-5-ブトキシ-4-トリルチオベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェートを用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行ないカプセルを得た。

【0044】【比較例 1】実施例 1 において芯物質として 1, 2-ジフェニルエタン-モノイソプロピル付加物を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行ないカプセルを得た。

【比較例 2】実施例 1 において芯物質としてイソプロピルナフタレンを用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行ないカプセルを得た。

【0045】【比較例 3】実施例 1 においてジアゾニウム塩として 2-（2-プロポキシ）エトキシ-5-ブトキシ-4-トリルチオベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェートを用い、芯物質としてイソプロピルナフタレンを用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行ないカプセルを得た。

【比較例 4】実施例 1 において芯物質としてフタル酸ジベンジルを用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行ないカプセルを得た。

【0046】【比較例 5】実施例 1 において芯物質としてデカン二酸ジ m-トリルエステルを用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行ないカプセルを得た。

【0047】評価試料（A）及び（B）の作製
前記各実施例及び比較例で作製したマイクロカプセルを

上質紙上にジアゾニウム塩が 1.0 g/m^2 となるように塗布、乾燥して塗布試料（A）を作製した。

【0048】また、カプラーとして 2-クロロ-5-（3-（2, 4-ジ-tert-ペンチルフェノキシ）プロピルアミノ）アセトアニリド 2 部、塩基性化合物として 1, 2, 3-トリフェニルグアニジン 2 部、高沸点有機溶媒としてトリクレジルホスフェート 0.3 部、マレイン酸ジエチル 0.1 部を酢酸エチル 10 部中に均一に溶解し、これを 6%ゼラチン水溶液 50 g と 2%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム溶液 2 g を混合した水溶液中に添加し、ホモジナイザーで 10 分間乳化した。その後、約 40°C で 3 時間攪拌し、酢酸エチルを蒸散させた。この乳化物と先に述べた各実施例及び比較例で作製したマイクロカプセル液をジアゾニウム塩化合物/カプラーの比率がモル比で 2/5 となるように混合し、上質紙上にジアゾニウム塩化合物の塗布量が 0.25 g/m^2 となるように塗布、乾燥し試料（B）を作製した。

【0049】光着色ステインの評価

試料（A）のサンプルについて用いたジアゾニウム塩の吸収波長である 420 nm の光を充分照射し、その後の塗布紙の着色を濃度測定した。着色は黄褐色であったためマクベス社反射濃度計 RD-918 型を用い、ブルーフィルターを装着して測定した。結果を下記表 1 に示す。

【0050】試料（B）に対し、 130°C に加熱したクロムメッキ銅片を 5 秒間接触させて発色させた。いずれも黄色に発色し、その濃度（RD-918 型を用い、ブルーフィルターを装着し測定）は下記表 2 に示す値であった。何れも充分な濃度に発色し、ジアゾニウム塩化合物が目論見どおりカプセルに内包されていること、加熱により熱応答性壁を介しての発色反応が可能であることがわかる。5 秒間の接触による銅片の温度低下は 3°C 以内であった。一方、未発色部分に 420 nm の光を充分照射し、未発色部分の光定着後の黄褐色着色を、ブルーフィルターを装着して測定した。結果を同様に下記表 2 に示す。

【0051】

【表 1】

	ジアゾニウム塩化合物	芯物質	発色紙発色濃度
実施例 1	2,5-ジ(1-ヘキシル-4-クロロエチル)ベンゼンヘキサフルオロホスフェート	フタル酸ジフェニル	0.09
2	同 上	フタル酸ジ(4-クロロフェニル)	0.10
3	同 上	フタル酸ビス(4-クロロフェニル)エステル	0.11
4	同 上	フタル酸ジ(4-クロロフェニル)エステル	0.10
5	同 上	フタル酸ビス(4-クロロフェニル)エステル	0.10
6	2-(2-フルオロエチル)-5-トリフルオロメチルベンゼンヘキサフルオロホスフェート	フタル酸ジフェニル	0.09
比較例 1	2,5-ジ(1-ヘキシル-4-クロロエチル)ベンゼンヘキサフルオロホスフェート	1,2-ジ(2-エチルヘキシル)エタン付加物	0.14
2	同 上	イソプロピルナフタレン	0.16
3	2-(2-フルオロエチル)-5-トリフルオロメチルベンゼンヘキサフルオロホスフェート	同 上	0.17
4	2,5-ジ(1-ヘキシル-4-クロロエチル)ベンゼンヘキサフルオロホスフェート	フタル酸ジフェニル	0.16
5	同 上	デカン二酸ジ(4-クロロフェニル)エステル	0.16

【0052】

【表2】

	未発色部分着色濃度	発色濃度
実施例 1	0.07	1.50
2	0.07	1.54
3	0.08	1.57
4	0.07	1.62
5	0.07	1.51
6	0.06	1.54
比較例 1	0.12	1.52
2	0.14	1.53
3	0.16	1.51
4	0.13	1.51
5	0.15	1.53

【0053】表1及び表2より明らかなように、本発明のジアゾニウム塩含有マイクロカプセルは、光定着後のステイン発生が少なく、それを用いた光定着型感熱記録材料も地肌の着色が少なく、発色画像との十分な濃度コントラストが得られることが理解される。

【0054】〔実施例7〕実施例1において、ジアゾニウム塩として4-〔N-ヘキシル-N-(1-メチル-2-(4-メトキシフェノキシ)エチル)アミノ]-2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェートを用いた以外は、実施例1と同様の操作を行ないカプセルを得た。

〔実施例8〕実施例7において芯物質として用いたフタル酸ジフェニルのかわりに、フタル酸ジp-トリルエステルを使用した以外は実施例1と同様の操作を行ないカプセルを得た。

【0055】〔実施例9〕実施例7において芯物質として用いたフタル酸ジフェニルのかわりに、フタル酸ビス(4-クロロフェニル)エステルを使用した以外は、実施例1と同様の操作を行ないカプセルを得た。

〔実施例10〕実施例7において芯物質として用いたフタル酸ジフェニルのかわりに、フタル酸ジm-トリルエステルを使用した以外は実施例1と同様の操作を行ないカプセルを得た。

【0056】〔実施例11〕実施例7において芯物質として用いたフタル酸ジフェニルのかわりに、フタル酸ビス(4-ドデシルフェニル)エステルを使用した以外は実施例1と同様の操作を行ないカプセルを得た。

【0057】〔比較例6〕実施例7において芯物質として用いたフタル酸ジフェニルのかわりに、1,2-ジフェニルエタン-モノイソプロピル付加物を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行ないカプセルを得た。

〔比較例7〕実施例7において芯物質として用いたフタル酸ジフェニルのかわりに、イソプロピルナフタレンを用いた以外は実施例1と同様の操作を行ないカプセルを得た。

【0058】〔比較例8〕実施例7において芯物質として用いたフタル酸ジフェニルのかわりに、p-イソプロピルビフェニルを用いた以外は、実施例1と同様の操作を行ないカプセルを得た。

〔比較例9〕実施例7において芯物質として用いたフタル酸ジフェニルのかわりに、p-(n-ブチル)ビフェニルを用いた以外は実施例1と同様の操作を行ないカプセルを得た。

【0059】〔比較例10〕実施例7において芯物質として用いたフタル酸ジベンジルを用いた以外は、実施例1と同様の操作を行ないカプセルを得た。

〔比較例11〕実施例7において芯物質としてデカン二酸ジm-トリルエステルを用いた以外は、実施例1と同様の操作を行ないカプセルを得た。

【0060】評価試料 (C) 及び (D) の作製
実施例 7~11 及び比較例 6~11 で作製したマイクロカプセルを上質紙上にジアゾニウム塩が 1.0 g/m^2 となるように塗布、乾燥して塗布試料 (C) を作製した。

【0061】また、カプラーとして N-フェニル-N'-ドデシルバルビツール酸 2 部、塩基性化合物として 1, 2, 3-トリフェニルグアニジン 2 部、高沸点有機溶媒としてトリクレジルフォスフェート 0.3 部、マレイン酸ジエチル 0.1 部を酢酸エチル 10 部に均一に溶解し、これを 6%ゼラチン水溶液 50 g と 2%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム溶液 2 g を混合した水溶液中に添加し、ホモジナイザーで 10 分間乳化した。その後、約 40°C で 3 時間攪拌し、酢酸エチルを蒸散させた。この乳化物と先に述べた各実施例及び比較例で作製したマイクロカプセル液をジアゾニウム塩化合物/カプラーの比率がモル比で 2/5 となるように混合し、上質紙上にジアゾニウム塩化合物の塗布量が 0.25 g/m^2 となるように塗布、乾燥し、試料 (D) を作製した。

【0062】光着色ステインの評価

試料 (C) のサンプルについて用いたジアゾニウム塩の吸収波長である 365 nm の光を充分照射し、その後の塗布紙の着色を濃度測定した。次に蛍光灯下で $32,000 \text{ Lux}$ の光を 72 時間照射する曝光試験を行い、その後の塗布紙の着色を濃度測定した。着色は黄褐色であったためマクベス社反射濃度計 RD-918 型を用い、ブルーフィルターを装着して測定した。結果を表 3 に示す。

【0063】試料 (D) に対し、 130°C に加熱したクロムメッキ銅片を 5 秒間接触させて発色させた。いずれも黄色に発色し、その濃度 (RD-918 型を用い、ブルーフィルターを装着し測定) は下記表 4 に示す値であった。何れも充分な濃度に発色し、ジアゾニウム塩化合物が目論見どおりカプセルに内包されていること、加熱により熱応答性壁を介しての発色反応が可能であることがわかる。5 秒間の接触による銅片の温度低下は 3°C 以内であった。一方、未発色部分に 420 nm の光を充分照射し、未発色部分の光定着後の着色を測定した。次に蛍光灯下で $32,000 \text{ Lux}$ の光を 72 時間照射する曝光試験を行い、光発色部分の着色を測定した。未発色部分は淡黄色の着色であったため、ブルーフィルターを装着し濃度測定を行った。結果を同様に下記表 4 に示す。

【0064】

【表 3】

	芯物質	初期着色濃度	32000Lux72hr 照射後の着色濃度
実施例 7	7-メチル-2-ナフトール	0.08	0.11
8	7-メチル-2-ナフトール	0.07	0.12
9	7-メチル-2-ナフトール(4-クロロフェニル)エチル	0.06	0.11
10	7-メチル-2-ナフトール	0.07	0.11
11	7-メチル-2-ナフトール(4-デカフルエニル)エチル	0.08	0.12
比較例 6	1,2-フェニルグアニジンモノイソプロピル付加物	0.10	0.18
7	イソプロピル付加物	0.11	0.20
8	p-イソプロピルフェニル	0.10	0.21
9	p-(n-ブチル)フェニル	0.11	0.19
10	7-メチル-2-ナフトール	0.13	0.16
11	デカニル-2-ナフトール	0.14	0.18

【0065】

【表 4】

	発色濃度	未発色部分 初期着色濃度	32000Lux72hr 照射後の着色濃度
実施例 7	1.62	0.06	0.10
8	1.66	0.05	0.11
9	1.65	0.06	0.11
10	1.67	0.06	0.10
11	1.65	0.06	0.11
比較例 6	1.65	0.08	0.19
7	1.63	0.07	0.18
8	1.62	0.08	0.20
9	1.63	0.08	0.19
10	1.60	0.10	0.14
11	1.61	0.11	0.15

【0066】表 3 及び表 4 より明らかなように、本発明のジアゾニウム塩含有マイクロカプセルは、長時間暴光後の未発色部分の着色が少なく、それを用いた光定着型感熱記録材料も暴光後の地肌の着色が少ないことが理解される。

【0067】〔実施例 12〕以下に、イエロー、マゼンタ及びシアンの 3 色を独立に熱記録し、フルカラーの画像を再現することのできる本発明における多色感熱記録材料の作製例を示す。

(1) シアン感熱発色層記録液の調製

3-(o-メチル-p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1'-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド (電子供与性染料前駆体) 8 部を酢酸エチル 20 部に溶解させた後、これにアルキルナフタレン (高沸

点溶媒) 20部を添加し、加熱して均一に混合した。得られた溶液に、キシリレンジイソシアナート/トリメチロールプロパンの1対3の付加物20部を添加して均一に攪拌し、A液を調製した。ゼラチンの6%水溶液54部中に、ドテシルスルホン酸ナトリウム2%の水溶液2部を添加してB液を調製した。B液に、上記のA液を加え、ホモジナイザーを用いて乳化分散し、乳化分散液を得た。得られた乳化分散液に水68部を加え、混合して均一にした後、該混合液を攪拌しながら50℃に加熱し、マイクロカプセルの平均粒子径が $1.2\mu\text{m}$ となるようにカプセル化反応を3時間行わせてカプセル液を得た。次に、1, 1-(p-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン(顕色剤)5部、トリクレジルホスフェート0.3部及びマレイン酸ジエチル0.1部を、酢酸エチル10部中に溶解した。得られた溶液を、ゼラチンの6%水溶液50gとドテシルスルホン酸ナトリウムの2%水溶液2gを混合した水溶液中に投入した後、ホモジナイザーを用いて10分間乳化し、乳化分散液を得た。電子供与性染料前駆体を含有するカプセル液と顕色剤乳化分散液とを、重量比で1/4となるように混合して塗布液を得た。

【0068】(2) マゼンタ感熱発色層記録液の調製

カプラーとしてN-フェニル-N'-ドデシルバルビツール酸2部、塩基性化合物として1, 2, 3-トリフェニルグアニジン2部、高沸点有機溶媒としてトリクレジルフォスフェート0.3部、マレイン酸ジエチル0.1部を酢酸エチル10部中に均一に溶解し、これを6%ゼラチン水溶液50gと2%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム溶液2gを混合した水溶液に添加し、ホモジナイザーで10分間乳化した。その後、約40℃で3時間攪拌し、酢酸エチルを蒸散させてカプラー乳化物を得た。実施例7で用いたカプセル液と上記カプラー乳化物を、ジアゾニウム塩化合物/カプラーの比率がモル比で2/5となるように混合して塗布液を得た。

【0069】(3) イエロー感熱発色層記録液の調製

カプラーとして2-クロロ-5-[3-(2, 4-ジ tert-ベンチルフェノキシ)プロピルアミノ]アセトアニリド2部、塩基性化合物として1, 2, 3-トリフェニルグアニジン2部、高沸点有機溶媒としてトリクレジルフォスフェート0.3部、マレイン酸ジエチル0.1部を酢酸エチル10部中に均一に溶解し、これを6%ゼラチン水溶液50gと2%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム溶液2gを混合した水溶液に添加し、ホモジナイザーで10分間乳化した。その後、約40℃で3時間攪拌し、酢酸エチルを蒸散させてカプラー乳化物を得た。実施例1で用いたカプセル液と上記カプラー乳化物を、ジアゾニウム塩化合物/カプラーの比率がモル比で2/5となるように混合して塗布液を得た。

【0070】(4) 中間層液の調製

ゼラチンの6%水溶液を中間層液とした。

(5) 保護層液の調製

イタコン酸変性ポリビニルアルコール(KL-318: 商品名、クラレ株式会社製)の6%水溶液100gと、エポキシ変性ポリアミド(FL-71: 商品名、東邦化学株式会社製)30%の分散液10gとを混合した液に、ステアリン酸亜鉛40%の分散液(ハイドリンZ: 商品名、中京油脂株式会社製)15gを添加して保護層液を得た。

(6) 多色感熱記録材料の作製

厚さ $175\mu\text{m}$ の白色ポリエチレンテレフタレート支持体の片面にスライドタイプホッパー式ビード塗布装置を使用して、スライド上で、支持体側から順にシアン感熱発色層液、中間層液、マゼンタ感熱発色層液、中間層液、イエロー感熱発色層液及び保護層液となるように多層重層塗布し、乾燥して多色感熱記録材料を得た。塗布量は、乾燥後の固形分換算で、支持体側から順次シアン感熱記録層が $6.1\text{g}/\text{m}^2$ 、中間層が $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 、マゼンタ感熱記録層が $7.8\text{g}/\text{m}^2$ 、中間層が $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 、イエロー感熱記録層が $7.2\text{g}/\text{m}^2$ 、及び保護層が $2.0\text{g}/\text{m}^2$ となるように各塗布液を塗布した。

【0071】(7) 熱記録

得られた記録材料を用い、下記のようにして記録した。サーマルヘッドKST型(商品名、京セラ株式会社製)を用い、単位面積当たりの記録熱エネルギーが $34\text{mJ}/\text{mm}^2$ となるように印加電圧及びパルス幅を調節して、得られた記録材料にイエローの画像を記録した。次いで、発光中心波長 420nm 及び出力 40W の紫外線ランプ下に10秒間曝して、イエロー感熱発色層を光定着した後、サーマルヘッドの記録エネルギーを $60\text{mJ}/\text{mm}^2$ となるように印加電圧及びパルス幅を調節して、マゼンタの画像を記録した。次に、発光中心波長が 365nm で出力 40W の紫外線ランプ下に15秒間曝し、マゼンタ感熱発色層を光定着した後サーマルヘッドの記録熱エネルギーが $83\text{mJ}/\text{mm}^2$ となるように印加電圧及びパルス幅を調節してシアン画像を記録した。このようにして得られた画像を白紙の上に載せて観察したところ、イエロー、マゼンタ及びシアンの各発色画像の他に、イエローとマゼンタの記録が重複した画像部分は赤色に、マゼンタとシアンの記録が重複した画像部分は青色に、イエローとシアンの記録が重複した部分は緑色に、そしてイエロー、マゼンタ及びシアンの記録が重複した画像部分は黒色に発色したことが確認された。

【0072】(8) ステインの測定

この塗布液のジアゾ定着後の未発色地肌部分の着色を濃度測定した。着色は黄褐色であったためマクベス社反射濃度計RD-918型を用い、ブルーフィルターを装着して測定した。その結果、地肌部の着色濃度は0.10であった。次に、蛍光灯下で $32,000\text{Lux}$ の光を72時間照射する曝光試験を行い、光発色部分の着色を

測定した。未発色部分は淡黄色の着色であったため、ブルーフィルターを装着し濃度測定を行った。その結果、地肌部の着色濃度は 0.18 であった。

【0073】〔比較例 8〕実施例 12 でマゼンタ発色感熱記録液の作製に用いた実施例 7 のカプセル液のかわりに、比較例 6 で用いたカプセル液を、イエロー発色感熱記録液の作製に用いた実施例 1 のカプセル液のかわりに、比較例 1 で用いたカプセル液を、それぞれ用いた以外は実施例 12 と同様にして多色感熱記録紙を作製し、同様の評価を行った。その結果、地肌部の初期の着色濃度は 0.17 であった。また、蛍光灯下で 32,000 Lux の光を 72 時間照射する曝光試験を行った後の未

発色の地肌部の着色濃度は 0.32 であった。以上のよう
に、本発明を、マイクロカプセルを用いた多色感熱記
録材料に用いることにより、その効果がより顕著に現れ
ることが理解される。

【0074】

【発明の効果】本発明のマイクロカプセルは、光分解ス
テインの抑制されたジアゾニウム塩化合物を芯物質とし
て含有するものであり、それを用いた光定着型感熱記録
材料は、保存性に優れ、かつ、光定着後の地肌白色度が
高く、画像コントラストに優れ、更に、長時間光に曝し
たときの非画像部の耐光性が強く、非画像部の着色増加
が少ないという優れた効果を奏する。